



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103930085 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201280043708. 4

(22) 申请日 2012. 09. 10

(30) 优先权数据

11180645. 1 2011. 09. 08 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/067680 2012. 09. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/034778 DE 2013. 03. 14

(71) 申请人 义获嘉伟瓦登特公司

地址 列支敦士登沙恩

(72) 发明人 N·莫斯奈尔 T·赫特 K·瑞斯特

U·萨尔兹 C·韦德 G·菲奥雷

C·海因兹曼 V·莱因伯格

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

代理人 郭广迅

(51) Int. Cl.

A61K 6/00(2006. 01)

A61K 6/083(2006. 01)

权利要求书4页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

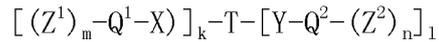
基于具有按需脱粘特性的化合物的牙科材料

(57) 摘要

本发明涉及一种牙科修复材料,其包含不耐热的式 I 的化合物: [(Z<sup>1</sup>)<sub>m</sub>-Q<sup>1</sup>-X]<sub>k</sub>-T-[Y-Q<sup>2</sup>-(Z<sup>2</sup>)<sub>n</sub>]<sub>l</sub> 式 I, 其中 T 表示不耐热的单元, 所述不耐热的单元包含至少一个基于非共价相互作用的不耐热基团, Z<sup>1</sup>和 Z<sup>2</sup>在每种情况下独立地表示选自乙烯基基团、CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O- 和 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>- 的可聚合的基团或选自 -Si(OR)<sub>3</sub>、-COOH、-O-PO(OH)<sub>2</sub>、-PO(OH)<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>OH 和 -SH 的粘性基团, Q<sup>1</sup>在每种情况下独立地为缺失或表示 (m+1) 价的直链或支链的脂肪族 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>基, 所述 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>基可以被 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>- 间断, Q<sup>2</sup>在每种情况下独立地为缺失或表示 (n+1) 价的直链或支链的脂肪族 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>基, 所述 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>基可以被 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>间断, X 和 Y 在每种情况下独立地为缺失或表示 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-, R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup>在每种情况下独立地表示 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>烷基, k 和 l 在每种情况下独立地为 0、1、2 或 3, 并且 m 和 n 在每种情况下独立地为 1、2 或 3。

CN 103930085 A

1. 一种牙科修复材料,其包含不耐热的式 I 的化合物:



式 I,

其中

T 表示不耐热的单元,所述单元包含至少一个基于非共价相互作用的不耐热基团,

$Z^1$  和  $Z^2$  在每种情况下独立地表示选自乙烯基基团、 $CH_2=CR^1-CO-O-$  和  $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$  的可聚合的基团或选自  $-Si(OR)_3$ 、 $-COOH$ 、 $-O-PO(OH)_2$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-SO_2OH$  和  $-SH$  的粘性基团,

$Q^1$  在每种情况下独立地为缺失或表示 (m+1) 价的直链或支链的脂肪族  $C_1-C_{20}$  基,所述  $C_1-C_{20}$  基可以被  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$  或  $-NR^3-CO-NR^3-$  间断,

$Q^2$  在每种情况下独立地为缺失或表示 (n+1) 价的直链或支链的脂肪族  $C_1-C_{20}$  基,所述  $C_1-C_{20}$  基可以被  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$  或  $-NR^3-CO-NR^3-$  间断,

X 和 Y 在每种情况下独立地为缺失或表示  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$  或  $-NR^3-CO-$ ,

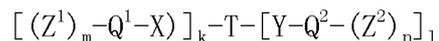
$R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  在每种情况下独立地表示 H 或  $C_1-C_7$  烷基,和

k 和 l 在每种情况下独立地为 0、1、2 或 3,和

m 和 n 在每种情况下独立地为 1、2 或 3。

2. 根据权利要求 1 所述的牙科修复材料,其中所述不耐热单元 T 为不耐热基团并且优选地具有式  $-T^1 \cdot \cdot T^2-$ ,其中  $T^1$  和  $T^2$  表示通过不耐热的非共价相互作用彼此连接的互补基团。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的牙科修复材料,其包含不耐热的、可聚合的式 II 的化合物:



式 II,

其中

T 表示不耐热基团,

$Z^1$  和  $Z^2$  在每种情况下独立地表示选自乙烯基基团、 $CH_2=CR^1-CO-O-$  和  $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$  的可聚合的基团,或选自  $-O-PO(OH)_2$ 、 $-PO(OH)_2$  和  $-SO_2OH$  的酸基团,其中至少一个  $Z^1$  或  $Z^2$  是可聚合的基团并且至少一个  $Z^1$  或  $Z^2$  是酸基团,

$Q^1$  在每种情况下独立地为缺失或表示 (m+1) 价的直链或支链的脂肪族  $C_1-C_{10}$  基,所述  $C_1-C_{10}$  基可以被  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$  或  $-NR^3-CO-$  间断,

$Q^2$  在每种情况下独立地为缺失或表示 (n+1) 价的直链或支链的脂肪族  $C_1-C_{10}$  基,所述  $C_1-C_{10}$  基可以被  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$  或  $-NR^3-CO-$  间断,

X 和 Y 在每种情况下独立地为缺失或表示  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$  或  $-NR^3-CO-$ ,

$R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  在每种情况下独立地表示 H 或  $C_1-C_7$  烷基,和

k、l、m 和 n 在每种情况下独立地为 1、2 或 3。

4. 根据权利要求 1 所述的牙科修复材料,其中所述不耐热单元 T 为低聚的或聚合的单元,所述低聚的或聚合的单元包含至少一个不耐热的基团和至少一个低聚的、均聚的或杂聚的链 P。

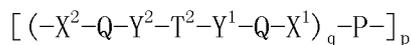
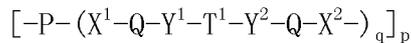
5. 根据权利要求 4 所述的牙科修复材料,其中所述链 P 选自:乙烯基、二烯、缩聚和加聚反应低聚物和聚合物、共聚物及其混合物。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的牙科修复材料,其中所述链 P 的数均摩尔质量为 200 至 20000g/mol。

7. 根据权利要求 4 至 6 中任一项所述的牙科修复材料,其中所述不耐热单元 T 具有式 III 或式 IV:



式 III,



式 IV,

其中

P 在每种情况下独立地表示低聚的、均聚的或杂聚的链,优选地,所述低聚的、均聚的或杂聚的链的数均摩尔质量为 200 至 20000g/mol,

T<sup>1</sup> 和 T<sup>2</sup> 表示通过不耐热的非共价相互作用彼此连接的基团,

Q 在每种情况下独立地为缺失或表示二价的直链的、支链的和 / 或环状的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 基,所述 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 基可以是完全或部分地不饱和的和 / 或芳香族的并且可以被 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>- 间断,

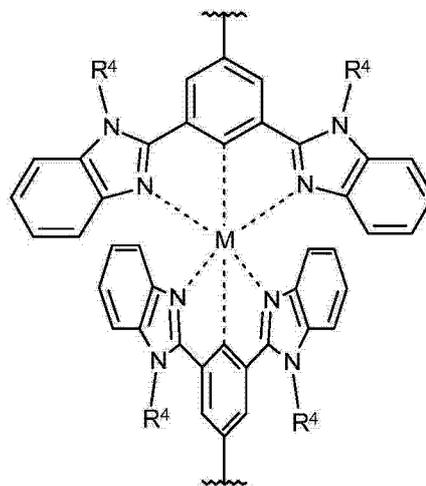
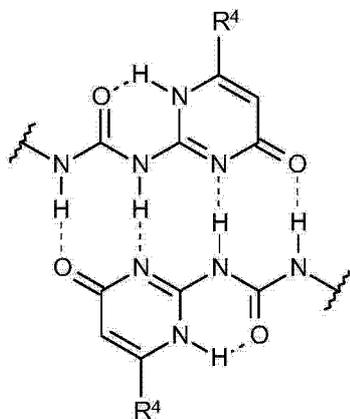
X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 在每种情况下独立地为缺失或表示 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-,

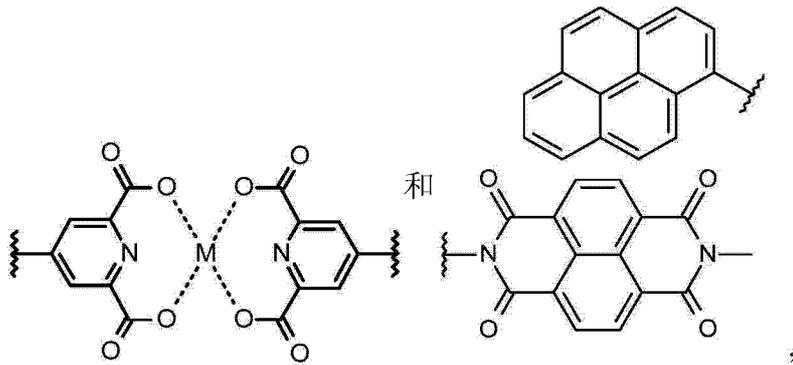
Y<sup>1</sup> 和 Y<sup>2</sup> 在每种情况下独立地为缺失或表示 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-,

p 在每种情况下独立地为 1 至 100, 和

q 在每种情况下独立地为 1、2、3 或 4。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的牙科修复材料,其中所述不耐热基团选自:





其中：

$R^4$  为 H 或  $C_1-C_{10}$  烷基，

M 为过渡金属或镧系元素。

9. 根据前述任一项权利要求所述的牙科修复材料，其包含一种或多种自由基可聚合的单体。

10. 根据权利要求 9 所述的牙科修复材料，其包含：

(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯或(甲基)丙烯酸异冰片酯、双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、双-GMA、UDMA、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯，

和 / 或

一种或多种 N-单或双取代的丙烯酰胺，N-乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)丙烯酰胺、N-甲基-N-(2-羟乙基)丙烯酰胺，一种或多种 N-单取代的甲基丙烯酰胺，N-乙基甲基丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)甲基丙烯酰胺、N-乙烯吡咯烷酮，一种或多种交联烯丙醚，

和 / 或

一种或多种交联吡咯烷酮，1,6-双(3-乙烯基-2-吡咯烷酮基)-己烷、一种或多种交联双丙烯酰胺，亚甲基或亚乙基双丙烯酰胺、一种或多种交联双(甲基)丙烯酰胺，N,N'-二乙基-1,3-双(丙烯酰胺基)-丙烷、1,3-双(甲基丙烯酰胺基)-丙烷、1,4-双(丙烯酰胺基)-丁烷、1,4-双(丙烯酰胺基)-哌嗪，

和 / 或

一种或多种不耐热的交联单体，

或其混合物。

11. 根据前述任一项权利要求所述的牙科修复材料，其包含一种或多种自由基可聚合的、含有酸基团的单体。

12. 根据权利要求 11 所述的牙科修复材料，其包含：

马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、2-(羟甲基)丙烯酸、4-(甲基)丙烯酰氧乙基偏苯三酸酐、10-甲基丙烯酰氧基癸基丙二酸、N-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基)-N-苯基甘氨酸、4-乙烯基苯甲酸，

和 / 或

乙烯基膦酸、4- 乙烯基苯基膦酸、4- 乙烯基苄基膦酸、2- 甲基丙烯酰氧乙基膦酸、2- 甲基丙烯酰胺乙基膦酸、4- 甲基丙烯酰胺基 -4- 甲基 - 戊基膦酸、2-[4-( 二羟基磷酰基 )-2- 氧杂 - 丁基 ]- 丙烯酸、2-[4-( 二羟基磷酰基 )-2- 氧杂 - 丁基 ]- 丙烯酸乙酯或 2-[4-( 二羟基磷酰基 )-2- 氧杂 - 丁基 ]- 丙烯酸 2, 4, 6- 三甲基苯基酯,

和 / 或

2- 甲基丙烯酰氧基丙基磷酸一或二氢酯、2- 甲基丙烯酰氧乙基苯基磷酸氢酯、二季戊四醇五甲基丙烯酰氧基磷酸酯、10- 甲基丙烯酰氧基癸基磷酸二氢酯、磷酸一 (1- 丙烯酰基 - 哌啶 -4- 基 ) 酯、6-( 甲基丙烯酰胺基 ) 己基磷酸二氢酯、1, 3- 双 (N- 丙烯酰基 -N- 丙基 - 氨基 )- 丙烷 -2- 基磷酸二氢酯,

和 / 或

乙烯基磺酸、4- 乙烯基苯磺酸、3-( 甲基丙烯酰胺基 ) 丙基磺酸,  
或其混合物。

13. 根据前述任一项权利要求所述的牙科修复材料,其包含自由基聚合的引发剂。

14. 根据前述任一项权利要求所述的牙科修复材料,其包含热法释放气体的添加剂。

15. 根据前述任一项权利要求所述的牙科修复材料,其包含可以将辐射的电磁辐射转化为热的添加剂。

16. 根据前述任一项权利要求所述的牙科修复材料,其包含有机和 / 或无机填充剂。

17. 根据前述任一项权利要求所述的牙科修复材料,其包含 :

a) 0.1 至 50wt.-%, 特别地 1 至 40wt.-%, 优选地 2 至 30wt.-% 以及特别优选地 5 至 30wt.-% 的式 I 的化合物,

b) 0.01 至 10wt.-%, 优选地 0.1 至 3.0wt.-% 以及特别优选地 0.2 至 2wt.-% 的引发剂,

c) 0 至 80wt.-%, 优选地 1 至 60wt.-% 以及特别优选地 5 至 50wt.-% 的共聚单体,

d) 0 至 30wt.-%, 优选地 0.5 至 15wt.-% 以及特别优选地 1 至 5wt.-% 的粘性单体,

e) 0 至 80wt.-% 的填充剂,

f) 0 至 70wt.-% 的溶剂。

18. 根据权利要求 16 或 17 所述的牙科修复材料,其用作粘合剂,所述牙科修复材料包含 0 至 20wt.-% 的填充剂。

19. 根据权利要求 16 或 17 所述的牙科修复材料,其用作复合材料,所述牙科修复材料包含 20 至 80wt.-% 的填充剂。

20. 如权利要求 1 至 8 中任一项所定义的式 I 的化合物或如权利要求 9 至 19 中任一项所定义的组合物作为牙科修复材料或用于制备牙科修复材料的用途。

21. 根据权利要求 20 所述的用途,其是作为粘合剂或粘固剂或用于制备粘合剂或粘固剂的用途。

22. 如权利要求 1 至 8 中任一项所定义的式 I 的化合物或如权利要求 9 至 19 中任一项所定义的组合物作为不可逆的粘合剂或自修复塑料材料或用于制备不可逆的粘合剂或自修复塑料材料的用途。

## 基于具有按需脱粘特性的化合物的牙科材料

[0001] 本发明涉及具有按需脱粘 (debonding-on-demand (DoD)) 特性的化合物及其作为牙科材料中的组分的用途, 特别地用于制备粘合剂和粘固剂的用途。

[0002] 可以再次被脱粘的粘合剂粘合在许多技术领域越来越重要。实例为在自动化制造工艺的框架中组分的分离、使用粘合剂粘合的亚组分进行复杂组分的修补或当在产品寿命周期结束时再循环此种组分时材料分离的简单化。通过显著降低粘合剂粘合层的强度, 如通过加热可以按需实现粘合剂粘合的脱粘。

[0003] 因此, DE19832629A1 描述了基于聚氨酯、聚脲或环氧树脂, 用于形成可逆的粘合剂粘合的粘合系统, 其中, 可以通过引入能量活化其它组分, 使得粘合剂组分发生降解。例如, 通过引入热能或辐射能可以从受阻的前体中释放引起粘合剂树脂降解的有机碱或酸。

[0004] W02010/128042A1 描述了用于飞机或汽车结构的可脱粘的粘合剂粘合的工业粘合剂组合物, 其由通常的粘合剂基质和颗粒膨胀材料如偶氮二甲酰胺组成。通过将粘合剂粘合至少加热至膨胀材料的膨胀温度使组分脱粘。

[0005] W002/46260A1 和 W02010/002262A1 描述了可以用作粘合剂的超分子聚合物。加热时, 这些塑料分解为液态的、具有低粘度的低分子量化合物。该过程是可逆的, 结果是冷却时粘合剂复原。因此, 通过加热和冷却可以可逆地建立和脱粘粘合剂粘合。

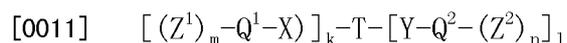
[0006] 在牙科学中, 粘合剂粘合的脱粘是正畸学中除了其它方面以外重要的, 在正畸学中, 通过粘合剂粘合到牙齿表面以矫正咬合不正的支架在成功矫正之后, 在不破坏牙釉质的前提下必须再次移除。此外, 在修复或完成高强度烤瓷修复体或牙冠的更换的情况下, 可以容易地软化或分离的粘固剂粘合将是有利的, 所述高强度烤瓷修复体或牙冠很难机械移除。

[0007] 关于正畸应用, US2007/0142498A1 描述了牙科组合物, 其包含热可控制的添加剂, 例如热塑性聚合物。

[0008] US2007/0142497A1 描述了基于二甲基丙烯酸酯及酸不稳定的叔碳酸酯基团和光生酸 (photoacid) 如三芳基磺盐 (triarylsulphonium salts) 的牙科组合物。这些组合物可以使用适合的引发剂如二酰基氧化磷 Irgacure819 及可见光进行光化学固化 (光粘合) 并且通过使用 UV 光在升高的温度下照射可以再次被软化 (光热脱粘)。

[0009] 本发明的一个目的是提供粘性牙科修复材料, 所述粘性牙科修复材料显示良好的基底粘附, 特别是与牙齿结构和 / 或牙科陶瓷的基底粘附并允许通过引入热从基底脱粘, 因此所述材料尤其适合于制备具有按需脱粘特性的粘合剂或复合粘固剂。

[0010] 根据本发明, 该目的通过基于不耐热的式 I 的化合物的牙科修复材料来实现:



[0012] 式 I,

[0013] 其中,

[0014] T 表示不耐热的单元, 所述单元包含至少一个基于非共价相互作用的不耐热基团,

[0015]  $Z^1$  和  $Z^2$  在每种情况下独立地表示可聚合的基团, 所述可聚合的基团选自乙烯基基团、 $CH_2=CR^1-CO-O-$  和  $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$  或粘性基团, 所述粘性基团选自  $-Si(OR)_3$ 、 $-COOH$ 、 $-O$

-PO(OH)<sub>2</sub>、-PO(OH)<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>OH 和 -SH,

[0016] Q<sup>1</sup> 在每种情况下独立地为缺失或表示 (m+1) 价的直链或支链的脂肪族 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 基 (radical), 所述 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 基可以被 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>- 间断,

[0017] Q<sup>2</sup> 在每种情况下独立地为缺失或表示 (n+1) 价的直链或支链的脂肪族 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 基, 所述 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 基可以被 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>- 间断,

[0018] X 和 Y 在每种情况下独立地为缺失或表示 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-,

[0019] R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 在每种情况下独立地表示 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基,

[0020] k 和 l 在每种情况下独立地为 0、1、2 或 3, 和

[0021] m 和 n 在每种情况下独立地为 1、2 或 3。

[0022] 在一个实施方案中, 至少一个 Z<sup>1</sup> 或 Z<sup>2</sup> 是可聚合的基团, 并且至少一个 Z<sup>1</sup> 或 Z<sup>2</sup> 是粘性基团。关于这点, 式 I 的那些化合物是优选的, 其中 Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 中的一个表示可聚合的基团, 而 Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 中的另一个表示粘性基团。此外, 优选的是 k 和 l 各自独立地为 1、2 或 3。在另一个实施方案中, Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 两者表示可聚合基团。在另一个实施方案中, Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 中的一个或两者可以缺失。

[0023] 基可以被诸如 -O- 的基团间断的指示要理解为使得所述基团插入到基的碳链中, 即, 该基团的两侧与碳原子相邻。因此, 这些基团的数目为至少 1, 小于碳原子的数目, 并且这些基团不是末端。根据本发明, 不被指定的基团间断的基是优选的。

[0024] 根据本发明, 只考虑与化学价理论相容的那些化合物。

[0025] 式 I 的那些化合物是特别优选的, 其中在每种情况下彼此独立地,

[0026] Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 中的一个在每种情况下独立地表示选自 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O- 和 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>- 的可聚合的基团, 而 Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 中的另一个在每种情况下独立地表示选自 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O- 和 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>- 的可聚合的基团并且优选地选自 -Si(OR)<sub>3</sub>、-COOH、-O-PO(OH)<sub>2</sub>、-PO(OH)<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>OH 和 -SH 的粘性基团,

[0027] Q<sup>1</sup> 在每种情况下独立地为缺失或表示 (m+1) 价的直链或支链的脂肪族 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 基, 所述 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 基可以被 -O-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、或 -NR<sup>3</sup>-CO- 间断,

[0028] Q<sup>2</sup> 在每种情况下独立地为缺失或表示 (n+1) 价的直链或支链的脂肪族 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 基, 所述 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 基可以被 -O-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>- 或 -NR<sup>3</sup>-CO- 间断,

[0029] X 和 Y 在每种情况下独立地为缺失或表示 -O-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-

[0030] R 在每种情况下独立地为 H、CH<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

[0031] R<sup>1</sup> 在每种情况下独立地为 H 或 CH<sub>3</sub>,

[0032] R<sup>2</sup> 在每种情况下独立地为 H、CH<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

[0033] R<sup>3</sup> 在每种情况下独立地为 H、CH<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 和 / 或

[0034] k、l、m 和 n 在每种情况下独立地为 1 或 2。

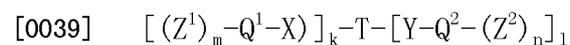
[0035] 其中所有变量各自具有以上定义的优选含义之一的化合物是特别优选的。

[0036] 适合的不耐热基团本身是已知的。根据本发明, 这些不耐热基团被表征为其包含

基于以下的一种或多种不耐热键：非共价相互作用如氢键、配价键，金属-配体相互作用， $\pi-\pi$  相互作用，供体-受体相互作用，偶极-偶极相互作用，离子对相互作用，范德华相互作用，亲水性相互作用和/或疏水性相互作用。优选的不耐热基团包括：在氢键形成基序(motifs)之间具有不耐热的氢键的基团，如 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮基团(UPy 基团)或其衍生物；具有不耐热配价键或金属-配体相互作用的基团，如 2,6-双-苯并咪唑-吡啶基团或 2,2':6',2''-三联吡啶基团特别是与过渡金属或镧系离子的络合物以及基于  $\pi-\pi$  相互作用和/或供体-受体相互作用的加合物，如缺电子富二酰亚胺和富电子茈萘基团的加合物。具有非共价相互作用的不耐热基团的实例还描述于 R. J. Wojtecki 等人, Nature Materials 2011, 10, 14-27; J. D. Fox et al., Macromolecules 2009, 42, 6823; S. Sivakova 等人, Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 9-21 和 S. J. Rowan 等人, Faraday Discussions 2005, 128, 43。

[0037] 在一个实施方案中，不耐热单元 T 是不耐热基团。优选地所述不耐热基团具有式  $-T^1 \cdot \cdot T^2-$ ，其中， $T^1$  和  $T^2$  表示通过不耐热的非共价相互作用彼此连接的互补基团。

[0038] 关于这点，基于不耐热的、可聚合的式 II 的化合物的牙科修复材料是特别优选的：



[0040] 式 II，

[0041] 其中

[0042] T 表示不耐热基团，

[0043]  $Z^1$  和  $Z^2$  在每种情况下独立地表示选自乙烯基基团、 $CH_2=CR^1-CO-O-$  和  $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$  的可聚合的基团，或选自  $-O-PO(OH)_2$ 、 $-PO(OH)_2$  和  $-SO_2OH$  的酸基团，其中至少一个  $Z^1$  或  $Z^2$  是可聚合的基团并且至少一个  $Z^1$  或  $Z^2$  是粘性基团，

[0044]  $Q^1$  在每种情况下独立地为缺失或表示 (m+1) 价的直链或支链的脂肪族  $C_1-C_{10}$  基，所述  $C_1-C_{10}$  基可以被  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$  或  $-NR^3-CO-$  间断，

[0045]  $Q^2$  在每种情况下独立地为缺失或表示 (n+1) 价的直链或支链的脂肪族  $C_1-C_{10}$  基，所述  $C_1-C_{10}$  基可以被  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$  或  $-NR^3-CO-$  间断，

[0046] X 和 Y 在每种情况下独立地为缺失或表示  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$  或  $-NR^3-CO-$ ，

[0047]  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  在每种情况下独立地表示 H 或  $C_1-C_7$  烷基，和

[0048] k、l、m 和 n 在每种情况下独立地为 1、2 或 3。

[0049] 关于这点，式 II 的那些化合物是优选的，其中  $Z^1$  和  $Z^2$  中的一个表示可聚合的基团，而  $Z^1$  和  $Z^2$  中的另一个表示酸基团。

[0050] 式 II 的那些化合物是特别优选的，其中在每种情况下彼此独立地，

[0051]  $Z^1$  和  $Z^2$  中的一个在每种情况下独立地表示选自  $CH_2=CR^1-CO-O-$  和  $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$  的可聚合的基团，而  $Z^1$  和  $Z^2$  中的另一个在每种情况下独立地表示选自  $-O-PO(OH)_2$ 、 $-PO(OH)_2$  和  $-SO_2OH$  的酸基团，

[0052]  $Q^1$  在每种情况下独立地为缺失或表示 (m+1) 价的直链或支链的脂肪族  $C_1-C_{10}$  基，所述  $C_1-C_{10}$  基可以被  $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ ，或  $-NR^3-CO-$  间断，

[0053]  $Q^2$  在每种情况下独立地为缺失或表示 (n+1) 价的直链或支链的脂肪族  $C_1-C_{10}$  基，所述  $C_1-C_{10}$  基可以被  $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$  或  $-NR^3-CO-$  间断，

[0054] X 和 Y 在每种情况下独立地为缺失或表示 -O-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-

[0055] R<sup>1</sup> 在每种情况下独立地为 H 或 CH<sub>3</sub>,

[0056] R<sup>2</sup> 在每种情况下独立地为 H、CH<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

[0057] R<sup>3</sup> 在每种情况下独立地为 H、CH<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 和 / 或

[0058] k、l、m 和 n 在每种情况下独立地为 1 或 2。

[0059] 其中所有变量各自具有以上定义的优选的含义之一的化合物是特别优选的。

[0060] 在另一个实施方案中, 不耐热的单元 T 是低聚的或聚合的单元, 其包含至少一个不耐热的基团和至少一个低聚的、均聚的、杂聚链 P。适合的链 P 的实例是乙烯基、二烯、缩聚和加聚低聚物和聚合物、共聚物及其混合物。优选地, 链 P 的数均摩尔质量为 200 至 20000g/mol, 优选地为 1000 至 10000g/mol。玻璃化温度为 0°C 或更低的无定形低聚、均聚和杂聚链, 例如乙烯 / 丁烯共聚物、聚环氧乙烷或聚四氢呋喃是特别优选的。

[0061] 特别地, 式 I 的那些化合物是优选的, 其中不耐热单元 T 具有式 III 或 IV:

[0062]  $[-P-(X^1-Q-Y^1-T^1 \cdot \cdot T^2-Y^2-Q-X^2-)_q]_p$

[0063] 式 III,

[0064]  $[-P-(X^1-Q-Y^1-T^1-Y^2-Q-X^2-)_q]_p$

[0065]  $[(-X^2-Q-Y^2-T^2-Y^1-Q-X^1)_q-P-]_p$

[0066] 式 IV,

[0067] 其中

[0068] P 在每种情况下独立地表示低聚的、均聚的或杂聚链, 优选地, 其数均摩尔质量为 200 至 20000g/mol,

[0069] T<sup>1</sup> 和 T<sup>2</sup> 表示可以相同或不同并且通过不耐热非共价相互作用彼此连接的基团,

[0070] Q 在每种情况下独立地为缺失或表示二价的、直链的、支链的和 / 或环状的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 基, 其可以是完全或部分地不饱和的和 / 或芳香族的并且可以被 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>- 间断,

[0071] X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 在每种情况下独立地为缺失或表示 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-,

[0072] Y<sup>1</sup> 和 Y<sup>2</sup> 在每种情况下独立地为缺失或表示 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-, 和

[0073] p 独立地为 1 至 100 和

[0074] q 独立地为 1、2、3 或 4。

[0075] 那些单元 T 是特别优选的, 其中在式 III 和 IV 中, 在每种情况下彼此独立地

[0076] P 在每种情况下独立地表示低聚的、均聚的或杂聚的链, 优选地, 其数均摩尔质量为 1000 至 10000g/mol, Q 在每种情况下独立地为缺失或表示二价的、直链或支链的 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 基, 其可以被 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>- 间断,

[0077] X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 在每种情况下独立地为缺失或表示 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O- 或 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-,

[0078] Y<sup>1</sup> 和 Y<sup>2</sup> 在每种情况下独立地为缺失或表示 -O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-

$\text{NR}^3\text{-CO-}$ 、 $\text{-O-CO-NR}^3\text{-}$ 、 $\text{-NR}^3\text{-CO-O-}$  或  $\text{-NR}^3\text{-CO-NR}^3\text{-}$ ,

[0079] p 独立地为 1 至 50, 特别地为 5 至 50, 特别优选地为 10 至 50, 和

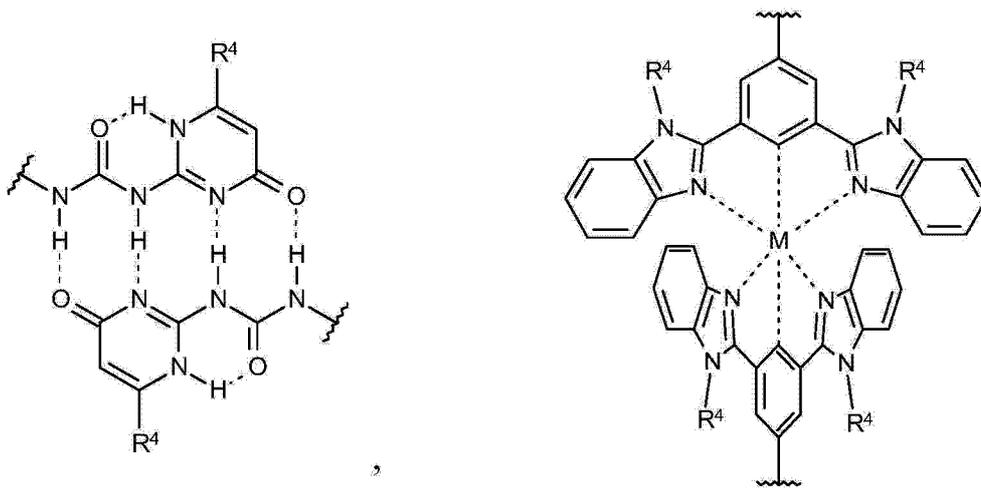
[0080] q 独立地为 1 或 2, 特别地为 1。

[0081] 其中所有变量各自具有以上定义的优选的含义之一的化合物是特别优选的。

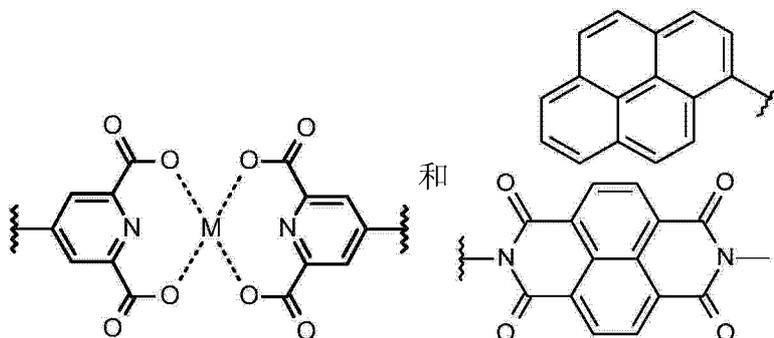
[0082] 根据本发明, 其中不耐热单元 T 能够形成超分子基序的式 I 的化合物是优选的。此种超分子基序可以通过两个或多个化学物种(chemical species)联合, 通过非共价的分子间相互作用的方式来形成 (Supramolecular Chemistry, J. -M. Lehn, Wiley-VCH, 1995 and Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, P. A. Gale and J. W. Steed (Eds.), Wiley, 2012)。此种联合过程是超分子聚合物形成的基础, 在所述超分子聚合物中, 单个的聚合物链是通过以上描述的非共价键保持在一起的 (Tom F. A. de Greef 等人., Nature 2008, 453, 171-173; T. Aida 等人., Science 2012, 335, 813-817)。通常, 非共价键比共价键更弱且活力更大。因此, 它们的形成常常是可逆的, 结果是, 通过例如升高温度、降低浓度或增加溶剂的极性, 它们可以被间断破坏并且常常在需要时再形成。此种超分子基序作为不耐热单元是特别适合的。

[0083] 特别地, 式 I 的那些化合物是优选的, 其中不耐热基团  $\text{-T}^1 \cdot \cdot \text{T}^2\text{-}$  选自:

[0084]



[0085]



[0086] 其中:  $\text{R}^4$  为 H 或  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷基, 和

[0087] M 表示过渡金属离子或镧系离子, 例如, 如  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  或  $\text{Eu}^{3+}$ 。

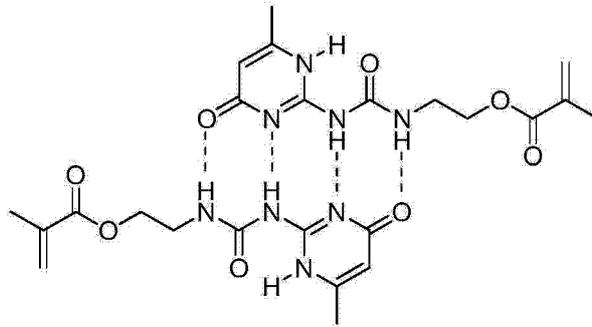
[0088] 出人意料地发现, 根据本发明的、包含至少一种式 I 的不耐热化合物的牙科修复材料一方面显示卓越的机械特性以及与牙齿结构和牙科陶瓷的卓越的粘附, 另一方面通过

直接或间接引入热,可以容易地与基底脱粘。

[0089] 包含不耐热的基团的、不耐热的、可聚合化合物可以通过使适当官能化的基团 T<sup>1</sup> 或 T<sup>2</sup> 与互补地官能化的单体反应来制备。

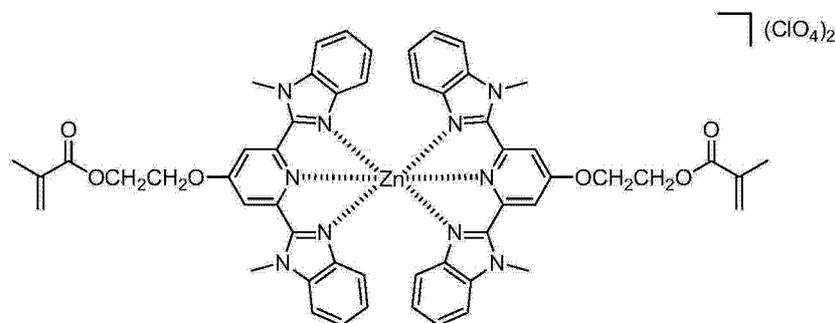
[0090] 因此,例如 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮 (UPy) 衍生物 UPy-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> 可以通过甲基丙烯酸 2-异氰酸基乙酯和 6-甲基异胞嘧啶 (2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶酮) 的反应来得到:

[0091]



[0092] 为了制备 2,6-双(1-甲基苯并咪唑基)-4-羟基吡啶 (Mebip) 衍生物 [Zn(Mebip-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 首先,可以使用溴乙醇醚化 2,6-双(1-甲基苯并咪唑基)-4-羟基吡啶,例如通过在 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的存在下在二甲基甲酰胺中加热,然后可以在例如三乙胺的二氯甲烷溶液的存在下,将甲基丙烯酰氯加入到由此制备的 Mebip-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 中。然后,过渡金属或镧系元素的盐,例如 Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 可以加入到由此获得的 Mebip-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> 中,以获得具有不耐热基团的想要的产物:

[0093]



[0094] 可以通过金属盐的选择,以目标的方式影响不耐热基团的特性。

[0095] 可以与本身已知的合成方法类似地制备具有低聚的或聚合的不耐热单元 T 的式 I 的、根据本发明的化合物。

[0096] 因此,可以使 α, ω-OH- 封端的低聚物或聚合物如聚硅氧烷、聚醚、聚酯或聚碳酸酯与过量的化合物反应,在所述化合物中基团 T<sup>1</sup> 或 T<sup>2</sup> 共价地结合到可以与羟基基团反应的官能团,例如异氰酸酯基团。

[0097] 实例: α, ω-OH- 封端的聚合物与过量的 2-(6-异氰酸基己氨基羰基氨基)-6-甲基-4[1H]-嘧啶酮的反应形成在每种情况下使用 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮基团末端官能化的聚合物,所述 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮基团适于氢键的形成 (B. J. B. Folmer et al., Adv. Mater. 2000, 12, 874)。

[0098] 相反地,可以首先将 α, ω-OH- 封端的低聚物或聚合物与过量的化合物反应,在

所述化合物中,连接基团在两个末端连接于可以与羟基基团反应的官能团,例如异氰酸酯基团。然后,可以使由此获得的  $\alpha, \omega$ -OH-官能化的低聚物或聚合物与其中基团  $T^1$  或  $T^2$  共价地结合到官能团如羟基基团的化合物反应。

[0099] 实例: $\alpha, \omega$ -OH-封端的聚合物与过量的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)的反应和所获得的  $\alpha, \omega$ -异氰酸酯-封端的聚合物与2-氨基苊的反应形成在每种情况下使用苊基团末端官能化的聚合物,所述苊基团与缺电子二酰亚胺基团可以形成  $\pi-\pi$  相互作用和/或供体-受体相互作用(S. Burattini et al., J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 12051)。

[0100] 可供选择地,可以使  $\alpha, \omega$ -OH-封端的低聚物或聚合物与其中基团  $T^1$  或  $T^2$  共价地结合到官能团如羟基基团的化合物,例如通过 Mitsunobu 反应进行反应。

[0101] 实例: $\alpha, \omega$ -OH-封端的聚合物与2,6-二(1'-甲基苯并咪唑基)-4-羟基-吡啶的反应形成在每种情况下使用2,6-二(1'-甲基苯并咪唑基)吡啶基团进行末端官能化的聚合物,其适于在过渡金属或镧系元素络合的伴随下形成配价键(Burnworth, M. et al. Nature 2011, 472, 334)。

[0102] 以类似的方式,进一步可以首先使用基团  $T^1$  或  $T^2$  使  $\alpha, \omega$ -OH-封端的低聚物或聚合物在一个末端进行官能化,然后使用可聚合基团或粘性基团在另一个末端进行官能化,反之亦然。然后,可以将由此获得的混合的、官能化的低聚物或聚合物与使用基团  $T^1$  或  $T^2$  在两个末端官能化的低聚物或聚合物一起,以本身已知的方式转化为式 I 的化合物。

[0103] 可供选择地,为了制备具有低聚或聚合的不耐热单元 T 的式 I 的根据本发明的化合物,可以如上所述制备包含不耐热基团的、不耐热的可聚合物化合物并且例如通过共聚作用使其与单官能化的甲基丙烯酸酯单体反应。

[0104] 除了式 I 的不耐热化合物之外,根据本发明的牙科材料优选地包含:一种或多种(另外的)自由基可聚合的单体(共聚单体),特别是单或多官能的(甲基)丙烯酸衍生物。所谓单官能的(甲基)丙烯酸衍生物是指具有一个(甲基)丙烯酸基团的化合物,所谓多官能的(甲基)丙烯酸衍生物是指具有两个或更多个,优选地 2 至 4 个(甲基)丙烯酸基团的化合物。多官能的单体具有交联作用。

[0105] 根据本发明的优选的单或多官能的(甲基)丙烯酸衍生物为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯或(甲基)丙烯酸异冰片酯、双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、双-GMA(甲基丙烯酸与双酚 A 二缩水甘油醚的加成产物)、UDMA(甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)与2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯的加成产物)、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯和1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0106] 特别优选的单或多官能的(甲基)丙烯酸衍生物是 N-单或双取代的丙烯酰胺,如 N-乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)丙烯酰胺或 N-甲基-N-(2-羟乙基)丙烯酰胺、N-单取代的甲基丙烯酰胺,如 N-乙基甲基丙烯酰胺或 N-(2-羟乙基)甲基丙烯酰胺以及 N-乙烯吡咯烷酮和烯丙醚。这些单体被表征为高水解稳定性并且特别适合作为稀释单体,因为它们的相对低的粘度。

[0107] 优选的具有高水解稳定性的多官能的(甲基)丙烯酸衍生物是交联吡咯烷酮如

1,6-双(3-乙烯基-2-吡咯烷酮基)-己烷、双丙烯酰胺如亚甲基或亚乙基双丙烯酰胺和双(甲基)丙烯酸酰胺如N,N'-二乙基-1,3-双(丙烯酰胺基)-丙烷、1,3-双(甲基丙烯酰胺基)-丙烷、1,4-双(丙烯酰胺基)-丁烷或1,4-双(丙烯酰基)-哌嗪,其可以通过使相应的二元胺与(甲基)丙烯酸酰氯反应来合成。

[0108] 根据本发明的不耐热的交联单体也特别适合用作共聚单体。所述这些是指在两个可聚合的基团之间具有至少一个不耐热的共价基团的交联单体。实例为在两个(甲基)丙烯酸基团之间具有至少一个不耐热基团的多官能的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酰胺。作为不耐热的共价基团来考虑的特别是不耐热的环加成加合物如Diels-Alder加合物、杂-Diels-Alder加合物以及不耐热的烷氧基胺、脲酯、脲-尿烷或偶氮基团。实例为Diels-Alder加合物如来自甲基丙烯酸糠酯和N-(3-(甲基丙烯酰氧)丙基)-马来酰亚胺的Diels-Alder加合物、N-羟基-(甲基)丙烯酸酰胺与二或三异氰酸酯如1,6-己二异氰酸酯(HDI)、2,2,4-三甲基六亚甲基-1,6-二异氰酸酯或HDI三聚体的反应产物,以及通过二或三异氰酸酯与1-羟甲基丙烯酸酯类如1-羟甲基丙烯酸乙酯或与 $\beta$ -酮酯(甲基)丙烯酸酯类如2-乙酰乙酰氧乙基甲基丙烯酸酯的化学计量反应获得的产物。释放气体的不耐热的交联单体也是特别适合的。实例为偶氮双(4-氰基戊酸)与羟烷基甲基丙烯酸酯如羟乙基(甲基)丙烯酸酯或羟丙基(甲基)丙烯酸酯或与N-(羟烷基)(甲基)丙烯酸酰胺如N-(5-羟戊基)(甲基)丙烯酸酰胺或N-甲基-N-(2-羟乙基)丙烯酸酰胺的酯化产物。

[0109] 除了式I的不耐热化合物以及任选地以上命名的共聚单体之外,根据本发明的牙科修复材料还可以优选地包含自由基可聚合的、含有酸基团的单体(粘性单体)。优选的酸基团是羧酸基团、膦酸基团、磷酸基团和磺酸基团。

[0110] 具有可聚合的羧酸的优选的单体是马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、2-(羟甲基)丙烯酸、4-(甲基)丙烯酰氧乙基偏苯三酸酐、10-甲基丙烯酰氧基癸基丙二酸、N-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基)-N-苯基甘氨酸和4-乙烯基苯甲酸。

[0111] 具有可聚合的膦酸基团的优选的单体是乙烯基膦酸、4-乙烯基苯基膦酸、4-乙烯基苄基膦酸、2-甲基丙烯酰氧乙基膦酸、2-甲基丙烯酰胺乙基膦酸、4-甲基丙烯酰胺基-4-甲基-戊基膦酸、2-[4-(二羟基磷酰基)-2-氧杂-丁基]-丙烯酸、2-[4-(二羟基磷酰基)-2-氧杂-丁基]-丙烯酸乙酯和2-[4-(二羟基磷酰基)-2-氧杂-丁基]-丙烯酸2,4,6-三甲基苯基酯。

[0112] 具有可聚合的磷酸基团的优选的单体是2-甲基丙烯酰氧基丙基磷酸一或二氢酯、2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸一或二氢酯、2-甲基丙烯酰氧乙基苯基氢磷酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酰氧基磷酸酯、10-甲基丙烯酰氧基癸基磷酸二氢酯、磷酸一(1-丙烯酰基-哌啶-4-基)酯、6-(甲基丙烯酰胺基)己基磷酸二氢酯和1,3-双(N-丙烯酰基-N-丙基-氨基)-丙烷-2-基-磷酸二氢酯。

[0113] 具有可聚合的磺酸基团的优选的单体是乙烯基磺酸、4-乙烯基苯磺酸和3-(甲基丙烯酰胺基)丙基磺酸。

[0114] 优选地,使用式I的化合物,特别是式II的化合物与以上命名的单体的混合物。基于混合物的总重量计,优选的混合物包含:

[0115] 1至90wt.-%,优选地5至80wt.-%,特别优选地5至70wt.-%的式I的化合物,

[0116] 0至70wt.-%,优选地1至60wt.-%,特别优选地5至50wt.-%以及非常特别优选地

10 至 30wt.-% 的共聚单体,特别是单和 / 或多官能的(甲基)丙烯酸酯,

[0117] 0 至 70wt.-%, 优选地 1 至 60wt.-%, 特别优选地 5 至 50wt.-% 的不耐热的交联单体, 和

[0118] 0 至 40wt.-%, 优选地 1 至 30wt.-%, 特别优选地 5 至 20wt.-% 的粘性单体。

[0119] 在下表中给出了特别优选的混合物(在每种情况下, 基于混合物的总重量计)

[0120]

组分(wt.-%)	A	B	C	D	E	F
式 I 的化合物, 特别是式 II 的化合物	1-90	5-80	5-70	5-70	5-70	5-70
共聚单体, 特别是单和/或多官能的(甲基)丙烯酸酯,	0-70	0-60	1-60	5-60	5-50	0-30
不耐热的交联单体	0-70	0-50	0-50	5-50	5-50	5-50
粘性单体	0-40	0-30	0-30	0-20	0-20	0-30

[0121] 此外, 根据本发明的牙科修复材料优选地还包含自由基聚合的引发剂。

[0122] 优选地, 苯甲酮、苯偶姻和它们的衍生物或  $\alpha$ -二酮或它们的衍生物, 如 9, 10-菲醌、1-苯基-丙烷-1, 2-二酮、二乙酰或 4, 4'-二氯苯偶酰用于引发自由基光聚合。特别优选地使用樟脑醌和 2, 2-二甲氧基-2-苯基-苯乙酮, 并且非常特别优选地使用与胺, 如 4-(二甲氨基)-苯甲酸酯、甲基丙烯酸 N, N-二甲氨基乙酯、N, N-二甲代-对称-二甲基苯胺(N, N-dimethyl-sym.-xylidine)或三乙醇胺组合的  $\alpha$ -二酮作为还原剂。Norrish I 型光引发剂, 特别是酰基或双酰基氧化膦、单酰基三烷基或二酰基二烷基锍化合物, 如苯甲酰基三甲基锍、二苯甲酰基二乙基锍或双(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基锍也是特别适合的。也可以使用不同的光引发剂的混合物, 例如, 如与樟脑醌和 4-二甲氨基苯甲酸乙酯组合的二苯甲酰基二乙基锍。

[0123] 优选地, 氧化还原引发剂的组合, 例如, 如过氧化苯甲酰与 N, N-二甲基-对称-二甲代苯胺或 N, N-二甲基-对-甲苯胺的组合用作用于在室温下进行聚合的引发剂。此外, 由过氧化物和还原剂例如, 如抗坏血酸、巴比妥酸盐或亚磺酸(sulphinic acid)组成的氧化还原体系也是特别适合的。

[0124] 根据本发明的牙科修复材料还可以包含热法释放气体的添加剂。适合的释放气体的添加剂为例如偶氮化合物, 如偶氮二甲酰胺、2, 2'-偶氮二异丁腈或 2, 2'-偶氮双(4-氰基戊酸), N-亚硝基化合物, 酰肼如苯磺酰肼, 过氧化物如过氧化二异丙苯或丙酮二羧酸。此种化合物的实例描述在例如 St. Quinn, Plastics, Additives&Compoundin g2001, 3, 16-21。例如在偶氮化合物情况下的分解温度可以通过取代模式, 以本身已知的方式来设定 (cf. D. Braun, R. Jakobi, Monatshefte Chemie1982, 113, 1403-1414)。

[0125] 此外, 根据本发明的牙科修复材料可以包含可以将辐射的电磁辐射转化为热的添加剂。这种所谓的辐射到热的转化剂(converter)是能够将 UV、NIR 或 IR 辐射、可见光、微波或无线电波辐射转化为热, 以便裂开不耐热基团的有机、无机或有机金属物质或混合组分。该实例为吸收 UV、NIR 或 IR 辐射的染料和颜料。在 IR 范围内吸收的染料的实例是偶

氮、次甲基、蒽醌或卟啉染料。吸收 NIR 辐射的颜料的实例是铋和铟锡氧化物、酞菁颜料、烟灰、Ni 和 Pt 二硫醇烯(dithiolene)复合物。在 UV 范围内吸收的化合物的实例为苯并三唑、三嗪、二苯甲酮、氰基丙烯酸酯、水杨酸衍生物和受阻胺光稳定剂(HALS)。在微波(1至300GHz)或无线电波(10kHz至1GHz)的频率范围内吸收的添加剂的实例是铁磁性陶瓷物质,所谓的铁氧体,其由铁氧化物赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )或磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )以及其它的例如金属 Zn、Mn 或 Ni 的氧化物组成并且可以商购得到粉末。

[0126] 此外,根据本发明的牙科修复材料优选地还包含有机或无机填充剂颗粒以改进机械特性或调节粘度。优选的无机颗粒填充剂是基于以下的无定型的球形材料:平均粒径为 0.005 至  $2\mu\text{m}$ ,优选地为 0.1 至  $1\mu\text{m}$  的氧化物如  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  或  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  和 / 或  $\text{TiO}_2$  的混合的氧化物;平均粒径为 5 至 200nm,优选地为 10 至 100nm 的纳米微粒或超细填充剂,如热原硅酸或沉淀的二氧化硅;平均粒径为 0.01 至  $10\mu\text{m}$ ,优选地为 0.1 至  $1\mu\text{m}$  的微型填充剂,如石英、玻璃陶瓷或玻璃粉末;以及平均粒径为 10 至 1000nm,优选地为 100 至 300nm 的 X 射线不透明填充剂,如三氟化铋或纳米微粒五氧化二钽或硫酸钡。

[0127] 此外,根据本发明的牙科修复材料可以包含其它的添加剂,特别是溶剂,如水或乙醇,或相应的溶剂混合物以及例如稳定剂、调味料、染料、微生物活性成分、释放氟离子的添加剂、荧光增白剂或增塑剂。

[0128] 基于不耐热的式 I 的化合物,特别是式 II 的化合物的牙科修复材料是特别优选的,所述牙科修复材料包含以下组分:

[0129] a) 0.1 至 50wt.-%,特别是 1 至 40wt.-%,优选地 2 至 30wt.-% 以及特别优选地 5 至 30wt.-% 的式 I 的化合物,特别是式 II 的化合物,

[0130] b) 0.01 至 10wt.-%,优选地 0.1 至 3.0wt.-% 以及特别优选地 0.2 至 2wt.-% 的引发剂,

[0131] c) 0 至 80wt.-%,优选地 1 至 60wt.-% 以及特别优选地 5 至 50wt.-% 的共聚单体,

[0132] d) 0 至 30wt.-%,优选地 0.5 至 15wt.-% 以及特别优选地 1 至 5wt.-% 粘性单体,

[0133] e) 0 至 80wt.-% 填充剂,

[0134] f) 0 至 70wt.-% 溶剂。

[0135] 优选的填充剂的含量取决于需要的用途。粘合剂优选地包含 0 至 20wt.-% 的填充剂,而粘固剂和复合材料优选地包含 20 至 80wt.-% 的填充剂。

[0136] 同样地也适用于溶剂含量。粘合剂优选地包含 0 至 60wt.-% 以及特别优选地 1 至 50wt.-% 的溶剂。包含水作为溶剂的牙科材料是优选的。包含 0 至 20wt.-%,特别地 1 至 10wt.-% 的水的牙科材料是特别优选的。

[0137] 通过材料的组成,可以有针对性地影响根据本发明的牙科修复材料的脱粘特性。适于特定目的的组成的调节属于公知常识和本领域技术人员的能力。因此,通过加热按需脱粘的能力随使用的不耐热的组分的浓度而增加,即,特别是随不耐热的式 I 的化合物以及任选地不耐热的交联单体和释放气体的添加剂的浓度而增加。此外,也可以通过共聚单体的选择来改变脱粘特性,其中,交联密度还有强度和弹性模量可以随交联单体的比例或通过单官能单体的添加而改变。

[0138] 基于不耐热的式 I 的化合物的、根据本发明的牙科材料可以特别地用于可逆结合,例如支架、牙冠或牙贴面。优选地,通过固化基于不耐热的式 I 的化合物的材料(粘合剂

或粘固剂)首先形成粘合体。可供选择地,低聚或聚合的、不耐热的、根据本发明的式 I 的化合物也可以被直接使用,例如以粉末的形式,其中为了形成粘合,将它们短暂加热至不耐热粘合体开始裂开的温度以上。可以通过电磁辐射的方式引入能量。为此,优选地将低聚的或聚合的、不耐热的、式 I 的化合物与可以将这辐射的电磁辐射转化为热的添加剂组合。根据优选的实施方案,能量的定向引入通过 IR 辐射源或激光发生。根据另一个优选的实施方案,通过 UV 辐射,特别是采用 320 至 390nm 的波长的方式,优选地在 UV 吸收剂的存在下引入能量。此外,当将铁磁颗粒例如,如铁磁纳米颗粒掺入到根据本发明的牙科材料中时,可以通过交变磁场的作用来实现感应加热。对于脱粘,粘合性地结合部分必须同样地,特别是如上所述,被短暂地加热至不耐热粘合体开始裂开的温度以上的温度。

[0139] 本发明的主题还有不耐热的式 I 的化合物、或如上所述的组合物作为牙科修复材料或用于制备牙科修复材料的用途,所述牙科修复材料优选地粘合剂或粘固剂,特别优选地自蚀粘合剂或粘固剂。

[0140] 此外,本发明的主题还有不耐热的式 I 的化合物、或如上所述的组合物作为不可逆粘合剂或自修复塑料材料或用于制备不可逆的粘合剂或自修复塑料材料的用途。

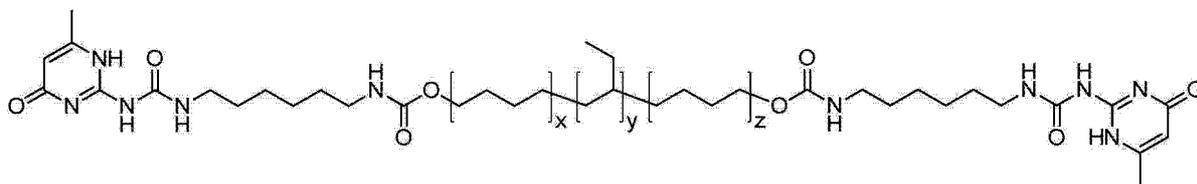
[0141] 以下通过实施例的方式更加详细地解释本发明。

## 实施例

[0142] 实施例 1

[0143] 低聚的、不耐热氢键化合物 UPy-Kraton 的合成

[0144]



[0145] 使羟基封端的、氢化的乙烯-丁烯共聚物 (Krasol HLBH-P3000, Cray Valley, 平均摩尔质量为 3500g/mol, 10.0g) 在 65°C 和 400mbar 的真空干燥箱中干燥 2 天,然后在氮气气氛下通过搅拌使其溶解在 100ml 无水三氯甲烷中。将 2-(6-异氰酸基己氨基羰基氨基)-6-甲基-4[1H]嘧啶 (UPy 异氰酸酯, 3.32g, 11.3mmol) 溶解在 30ml 干燥的三氯甲烷中并加入到 Krasol 溶液中,并将反应混合物加热至 40°C。然后,加入 2 滴二月桂酸二丁基锡作为催化剂,在回流下加热混合物并搅拌 16h。在冷却至 50°C 后,加入 3g 3-氨基丙基硅酸盐,并再次在回流下加热反应混合物并搅拌 3h。然后,将反应混合物冷却至室温并搅拌过夜。在室温下,离心所述混合物 (7000rpm, 5min), 分开固体成分并使用三氯甲烷洗涤残渣两次。合并有机相并在旋转蒸发仪上分开溶剂。然后,将粗产物在室温下,在高真空下干燥过夜。得到 9.78g (76% 收率) 透明的、类似橡胶的固体 UPy-Kraton。

[0146]  $^1\text{H-NMR}$  (360MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.14 (s, 1H), 11.88 (s, 1H), 10.12 (s, 1H), 5.86 (s, 1H), 4.84 (s, 1H), 4.06 (s, 3H), 3.20 (m, 8H), 2.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.67-0.92 (m, 436H), 0.92-0.50- (m, 132H)。

[0147]  $^{13}\text{C-NMR}$  (91MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 183.06, 148.47, 135.73, 107.11, 103.50, 39.27, 38.81, 38.27, 36.50, 33.89, 33.64, 31.08, 30.62, 30.16, 27.18, 26.99, 26.83, 26.44, 26.27, 11.2

8, 11. 05, 10. 95, 10. 78, 10. 67, 10. 35。

[0148] IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 2959, 2921, 2872, 2852, 2270, 1700, 1666, 1589, 1527, 1460, 1379, 1304, 1254, 1139, 1041, 942, 843, 761, 744, 721, 621, 612, 602, 593, 586。

[0149] GPC:  $M_n=4000\text{g/mol}$ ,  $M_w=7600\text{g/mol}$ , 多分散度 ( $M_w/M_n$ ): 1. 90。

[0150] 实施例 2

[0151] 使用来自实施例 1 的 UPy-Kraton 粘固牙冠

[0152] 将 5 个 Straumann Anatomical IPS e.max 桥基(abutments)(Ivoclar Vivadent AG)各自安装在粘固的和可去除的假体实验室类似物上,切割成 4mm 的残根高度并且将残根末端弄圆。为了适合这些,由 e.max ZirCAD(Ivoclar Vivadent AG)制备 5 个铣削的牙冠并且粘固缝隙设为  $100\ \mu\text{m}$ 。来自实施例 1 的 UPy-Kraton 在伴随冷却下研磨成粉末。使牙冠充满 20mg 粉末状的 UPy-Kraton 并在  $80^\circ\text{C}$  的温度下保持 5min。在处理中 UPy Kraton 融化。然后,将同样地保持在  $80^\circ\text{C}$  的温度下的桥基,伴随温和旋转插入到来自以上的牙冠中。为了完成粘合,使粘固的牙冠在  $80^\circ\text{C}$  下负载 20N3min,然后冷却至室温至少 10min,并保持负载。在样品制备之后最早 1h 测量剥离力。

[0153] 为了测量剥离力,将牙冠夹在万能拉伸试验机(Zwick-Roell Z010)中。然后,以  $1.0\text{mm/min}$  的恒定速度将牙冠从桥基脱下并记录在每种情况下发生的最大力。测量剥离力为  $103.0 \pm 23.7\text{N}$ 。

[0154] 通过将粘固的牙冠加热至  $80^\circ\text{C}$ ,它们能够在没有力的情况下被从残根去除。

[0155] 实施例 3A (比较):

[0156] 透明基底与来自实施例 1 的 UPy-Kraton 的光粘合

[0157] 处理来自实施例 1 的 UPy-Kraton 以形成大约  $90\ \mu\text{m}$  的薄膜,所述薄膜被放置在两个石英玻璃之间大约  $10 \times 10\text{mm}$  的表面上。使用来自点光源的 UV 光(Dr.Hoenle, 波长范围  $\lambda = 320\text{--}390\text{nm}$ , 强度  $900\text{mW cm}^{-1}$ ),脉冲为  $2 \times 60\text{s}$  来照射要粘合的部位。没有实现粘合剂粘合。

[0158] 实施例 3B

[0159] 透明基底与来自实施例 1 的 UPy-Kraton 和 UV 吸收剂的混合物的光粘合

[0160] 将来自实施例 1 的 UPy-Kraton 与 0.25wt.-% 的 UV 吸收剂 2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲酚(Tinuvin326, Ciba)混合。处理该混合物以形成大约  $90\ \mu\text{m}$  的薄膜,所述薄膜被放置在两个石英玻璃之间大约  $10 \times 10\text{mm}$  的表面上。使用来自点光源的 UV 光(Dr.Hoenle, 波长范围  $\lambda = 320\text{--}390\text{nm}$ , 强度  $900\text{mW cm}^{-1}$ ),脉冲为  $2 \times 60\text{s}$  来照射要粘合的部位。在两个基底之间实现了具有良好粘附的无气泡粘合。在万能拉伸试验机(Zwick-Roell Z010)中测量剥离力。测量的剥离力为大约 1Mpa。

[0161] 图 1 显示了由来自实施例 1 的 UPy-Kraton(“纯的”)和来自实施例 1 的 UPy-Kraton 与 0.25wt.-% 的 UV 吸收剂 Tinuvin326 的混合物(“和 Tinuvin326”)以及三氯甲烷和乙腈的混合物中的  $0.02\text{mg/ml}$  Tinuvin326 的溶液(“Tinuvin326”)制备的大约  $90\ \mu\text{m}$  的薄膜的 UV-Vis 吸收光谱。

[0162] 图 2 显示了基于来自实施例 3B 的粘合剂粘合的拉伸试验的结果。

[0163] 实施例 3C (比较)

[0164] 透明基底与来自实施例 1 的 UPy-Kraton 的粘合剂粘合的光脱粘

[0165] 处理来自实施例 1 的 UPy-Kraton 以形成大约 90  $\mu\text{m}$  的薄膜, 所述薄膜被放置在两个石英玻璃之间大约 10x10mm 的表面上。通过热风枪加热要粘合的部位直到形成没有气泡的粘合。在两个基底之间实现了良好的粘合。在万能拉伸试验机 (Zwick-Roell Z010) 中测量剥离力。测量的剥离力为大约 1.1Mpa。

[0166] 然后, 将样品夹在万能拉伸试验机 (Zwick-Roell Z010) 中并拉紧使得作用在粘合接头上的力为大约 53N。使用来自点光源的 UV 光 (Dr. Hoenle, 波长范围  $\lambda=320-390\text{nm}$ ; 强度  $900\text{mW cm}^{-1}$ ) 照射粘合接头 300s。然后, 粘合剂粘合没有脱粘。

[0167] 实施例 3D

[0168] 透明基底与来自实施例 1 的 UPy-Kraton 和 UV 吸收剂的混合物的粘合剂粘合的光脱粘

[0169] 将来自实施例 1 的 UPy-Kraton 与 0.25wt.-% 的 UV 吸收剂 2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲酚 (Tinuvin326, Ciba) 混合。处理该混合物以形成大约 90  $\mu\text{m}$  的薄膜, 所述薄膜被放置在两个石英玻璃之间大约 10x10mm 的表面上。通过热风枪加热要粘合的部位直到形成没有气泡的粘合。在两个基底之间实现了良好的粘合。

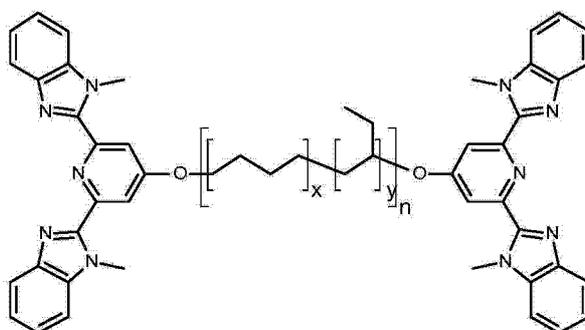
[0170] 然后, 将样品夹在万能拉伸试验机 (Zwick-Roell Z010) 中并拉紧使得作用在粘合接头上的力为大约 30N。使用来自点光源的 UV 光 (Dr. Hoenle, 波长范围  $\lambda=320-390\text{nm}$ ; 强度  $900\text{mW cm}^{-1}$ ) 照射粘合接头。在仅仅大约 30s 之后粘合剂粘合脱粘。

[0171] 实施例 4

[0172] 不耐热的金属-配体络合物  $[\text{Zn}_{0.8}\text{BKB}] (\text{NTf}_2)_{1.6}$  的合成

[0173] 步骤 1: 双官能团配体 BKB ([2,6-二(1-甲基-1H-苯并咪唑-2-基)-吡啶-4-基氧基]-封端的、氢化的乙烯-丁烯共聚物) 的合成

[0174]



[0175] 在  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  下, 将偶氮二甲酸二乙酯 (DEAD, 5ml, 40wt.-% 的甲苯溶液) 加入到 2,6-二(1-甲基-1H-苯并咪唑基)-4-羟基吡啶 (2.30g, 6.47mmol)、三苯基膦 (3.40g, 13.0mmol) 和羟基-封端的、氢化的、乙烯-丁烯共聚物 (Krasol HLBH-P3000, CrayValley, 平均摩尔质量为  $3500\text{g/mol}$ , 9.1g) 的干燥 THF 溶液 (120ml) 中并搅拌混合物。在 4h 后, 温度缓慢升高至  $25\text{ }^\circ\text{C}$  并搅拌反应混合物另外的 44h。然后, 在真空下去除溶剂并将粗产物溶解在热己烷 (150ml) 中。溶液使用甲醇洗涤三次并使用 1M NaOH 洗涤三次。通过色谱法 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , SiOH) 纯化粗产物并干燥过夜, 结果得到白色粘性固体 BKB (9.0g, 81% 收率)。

[0176]  $^1\text{H-NMR}$  (360MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=8.05$  (s, 4H), 7.94 (s, 4H), 7.54-7.37 (m, 13H), 4.39-4.16 (m, 18H), 1.96-0.95 (m, 477H), 0.95-0.54 (m, 148H)。

[0177]  $^{13}\text{C}$ -NMR (91MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 175.60, 167.14, 151.83, 148.96, 142.45, 136.42, 126.95, 121.79, 110.29, 107.24, 39.02, 38.52, 38.04, 36.26, 33.39, 30.81, 30.36, 29.90, 26.93, 26.74, 26.26, 26.19, 26.02, 11.03, 10.82, 10.79$ .

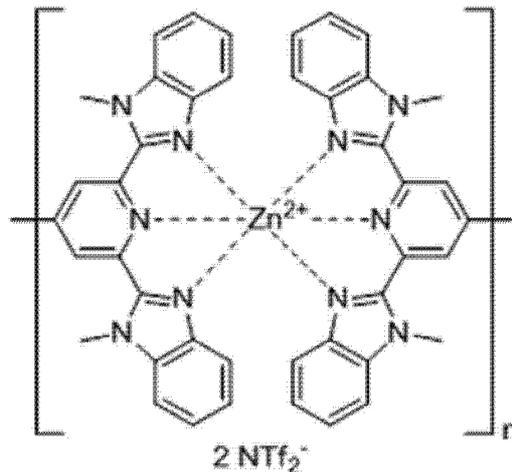
[0178] GPC:  $M_n=3700\text{g/mol}$ ,  $M_w=4700\text{g/mol}$ , 多分散度 ( $M_w/M_n$ )=1.27。

[0179] UV-Vis 滴定:  $M_n=4400\text{g/mol}$ 。

[0180] NMR 光谱:  $M_n=4800\text{g/mol}$ 。

[0181] 步骤 2: 聚合的金属-配体络合物  $[\text{Zn}_{0.8}\text{BKB}](\text{NTf}_2)_{1.6}$  的合成

[0182]



[0183] 将三氟甲烷磺胺锌 (II) ( $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ , 116.6mg) 溶解在干燥的乙腈 ( $\text{MeCN}$ , 10ml) 中。通过使用  $\text{C}_{12}\text{BIP}$  (2,6-二(1-甲基-1H-苯并咪唑基)-4-十二烷氧基-吡啶) 进行 UV-Vis 滴定, 测定溶液中  $\text{Zn}^{2+}$  的准确浓度。将 BKB (2.01g) 溶液在三氯甲烷 (7ml, 在碱性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上干燥) 中并伴随仔细搅拌逐滴加入相应量的  $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$  溶液。进一步搅拌 10min 后, 在真空下去除溶剂并且产物进一步干燥过夜。热压所得到的产物从而获得膜。记录其 UV 光谱。图 3 显示了由此获得的膜的 UV-VIS 吸收光谱。

[0184] 实施例 5

[0185] 使用来自实施例 4 的  $[\text{Zn}_{0.8}\text{BKB}](\text{NTf}_2)_{1.6}$  粘固牙冠

[0186] 与实施例 2 类似, 将由 e.max ZirCAD 制备的铣削的牙冠粘固到 Straumann Anatomical IPS e.max 桥基上, 其中使牙冠充满  $[\text{Zn}_{0.8}\text{BKB}](\text{NTf}_2)_{1.6}$  并保持在  $180^\circ\text{C}$  的温度下。为了完成粘合, 使胶粘的牙冠在  $180^\circ\text{C}$  在负载 20N3min, 然后冷却至室温至少 10min 并保持负载。在样品制备之后最早的 1h, 测量剥离力。测量的剥离力为  $33.0 \pm 8.7\text{N}$ 。

[0187] 通过将粘固的牙冠加热至  $180^\circ\text{C}$ , 它们能够在没有力的情况下被从残根去除。

[0188] 实施例 6A

[0189] 使用来自实施例 4 的  $[\text{Zn}_{0.8}\text{BKB}](\text{NTf}_2)_{1.6}$  透明基底的光粘合

[0190] 处理来自实施例 4 的  $[\text{Zn}_{0.8}\text{BKB}](\text{NTf}_2)_{1.6}$  以形成大约  $90\ \mu\text{m}$  的薄膜, 所述薄膜被放置在两个石英玻璃之间大约  $10 \times 10\text{mm}$  的表面上。使用来自点光源的光 (Dr. Hoenle, 波长范围  $\lambda = 320\text{--}390\text{nm}$ , 强度  $900\text{mW cm}^{-1}$ ), 脉冲为  $5 \times 60\text{s}$  来照射要粘合的部位。在两个基底之间实现了良好的粘合。在万能拉伸试验机 (Zwick-Roell Z010) 中测量剥离力。测量的剥离力为超过  $1\text{Mpa}$ 。

[0191] 图 4 显示了基于来自实施例 6A 的粘合剂粘合的拉伸试验的结果。

[0192] 实施例 6B

[0193] 使用来自实施例 4 的  $[\text{Zn}_{0.8}\text{BKB}](\text{NTf}_2)_{1.6}$  的透明基底的粘合剂粘合的光脱粘

[0194] 处理来自实施例 4 的  $[\text{Zn}_{0.8}\text{BKB}](\text{NTf}_2)_{1.6}$  以形成大约  $90\ \mu\text{m}$  的薄膜, 所述薄膜被放置在两个石英玻璃之间大约  $10\times 10\text{mm}$  的表面上。通过热风枪加热要粘合的部位直到形成没有气泡的粘合。在两个基底之间实现了良好的粘合。

[0195] 然后, 将样品夹在万能拉伸试验机 (Zwick-Roell Z010) 中并拉紧使得作用在粘合接头上的力为大约  $53\text{N}$ 。使用来自点光源的 UV 光 (Dr. Hoenle, 波长范围  $\lambda = 320\text{--}390\text{nm}$ ; 强度  $900\text{mW cm}^{-1}$ ) 照射粘合接头。在仅仅大约  $30\text{s}$  之后粘合剂粘合脱粘。

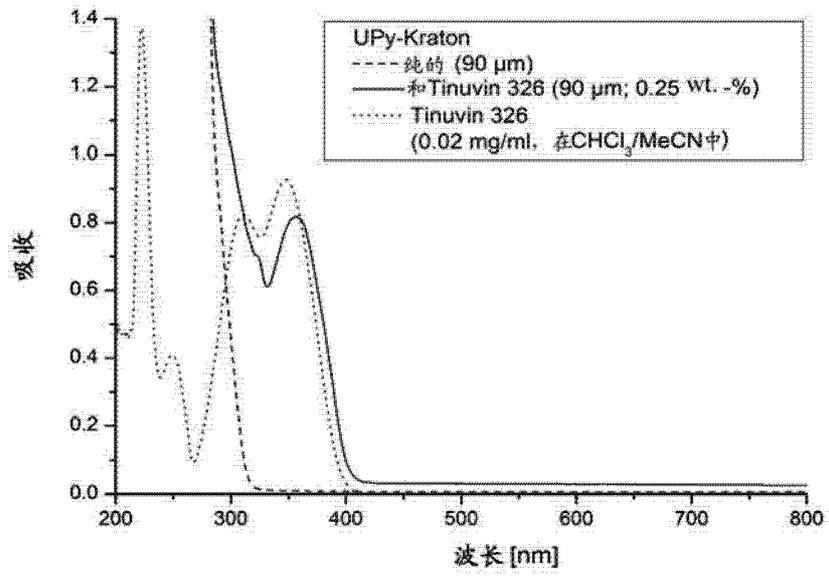


图 1

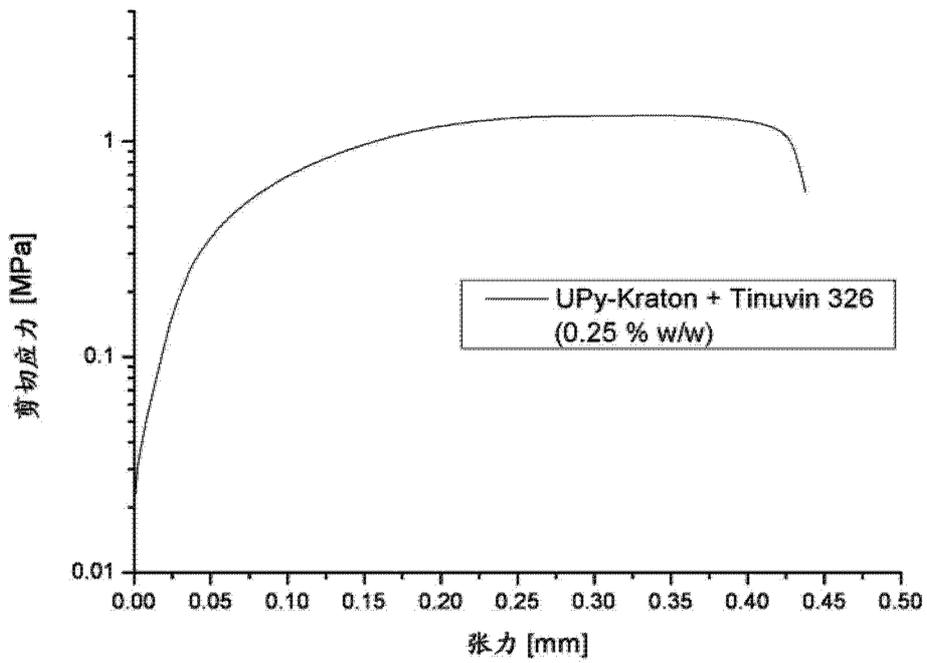


图 2

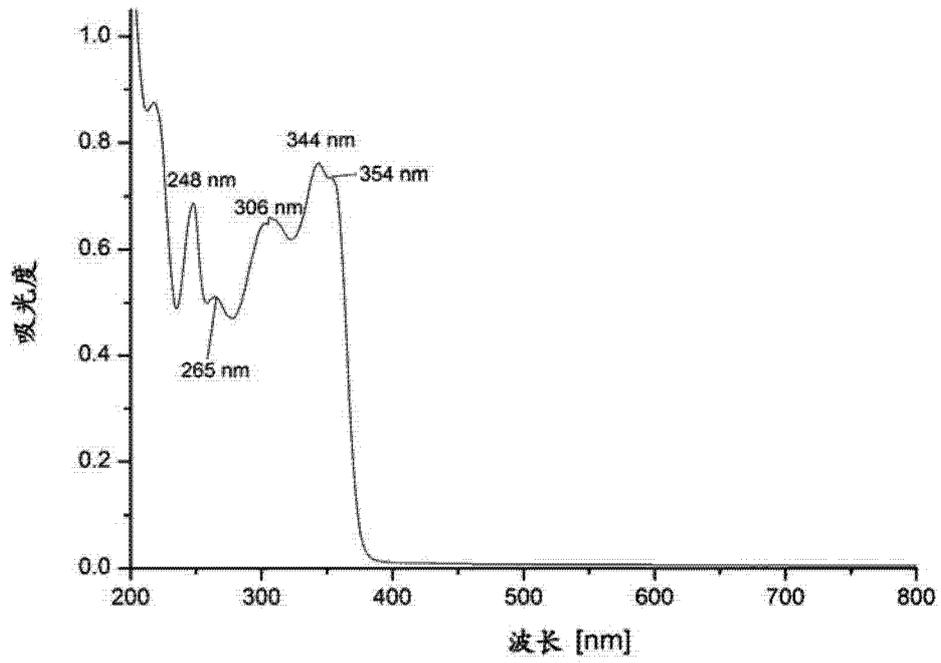


图 3

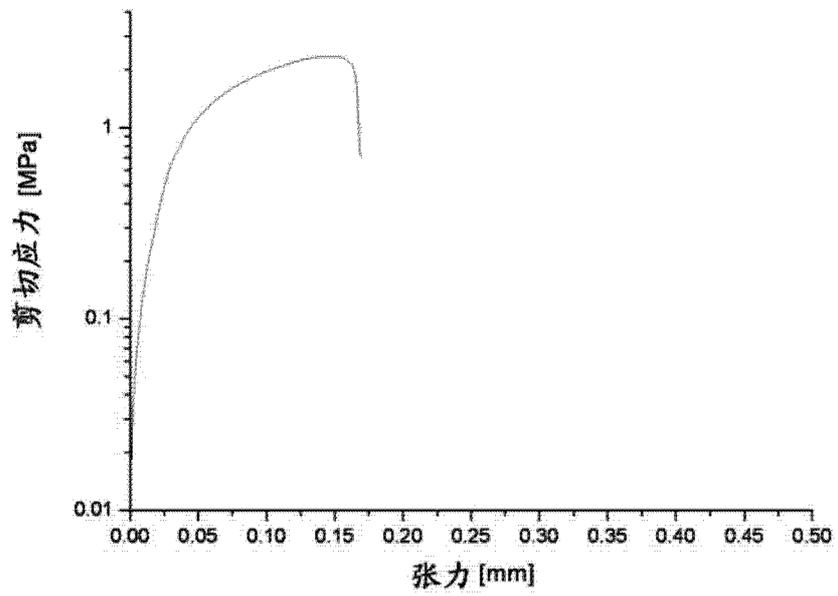


图 4